

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    9 月 2 4 日  
Date of Application:

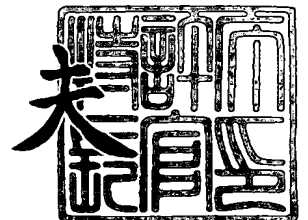
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 7 7 8 3 7  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 2 7 7 8 3 7 ]

出      願                      人                      大日本印刷株式会社  
Applicant(s):                      城戸    淳二

2 0 0 3 年    9 月 3 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 0 3 1 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 13876401

【提出日】 平成14年 9月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B

【発明の名称】 表示素子およびその製造方法

【請求項の数】 11

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

    【氏名】 森 利 隆

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

    【氏名】 大八木 康 之

【発明者】

    【住所又は居所】 山形県米沢市林泉寺 3 - 1 2 - 1 6

    【氏名】 城 戸 淳 二

【特許出願人】

    【識別番号】 000002897

    【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

    【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【特許出願人】

    【住所又は居所】 山形県米沢市林泉寺 3 - 1 2 - 1 6

    【氏名又は名称】 城 戸 淳 二

【代理人】

    【識別番号】 100075812

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 吉 武 賢 次

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100091487

【弁理士】

【氏名又は名称】 中 村 行 孝

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094640

【弁理士】

【氏名又は名称】 紺 野 昭 男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100107342

【弁理士】

【氏名又は名称】 横 田 修 孝

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 087654

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 表示素子およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一電極と、前記第一電極上に形成された少なくとも一層以上の有機発光層を含む有機層と、前記有機層上に形成された第二電極とを有する表示装置において

、  
前記第一電極が、金属層と耐腐食性電荷注入促進層とからなる積層構成を有し

、  
前記耐腐食性電荷注入促進層が、前記金属層を構成する金属材料の酸化物を含んでなり、

前記金属酸化物が、酸素原子を含むガスを導入したプラズマ処理により形成されたものである、ことを特徴とする、表示素子。

【請求項 2】

前記第一電極に含まれる耐腐食性電荷注入促進層が、酸素原子を含むガスを導入したプラズマ処理により形成された、クロム、ニッケル、タングステン、マンガ、インジウム、スズ、および亜鉛からなる群より選択される金属の酸化物を含む材料からなる、請求項 1 に記載の表示素子。

【請求項 3】

前記第一電極に含まれる金属層が、1 種以上の金属材料の合金またはアモルファス金属合金と、1 種以上の金属材料とから構成された積層構成を有する、請求項 1 または 2 に記載の表示素子。

【請求項 4】

前記耐腐食性電荷注入促進層の固有抵抗値が、第一電極に接する有機層の値より低い、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の表示素子。

【請求項 5】

前記第一電極が、前記第二電極側から光が入射した場合に、70%以下の可視領域平均光反射率を有する、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の表示素子。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の表示素子の、有機電界発光素子としての使用。

【請求項 7】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の表示素子の製造方法であって、  
基材上に金属層を形成し、  
形成された前記金属層のパターニングを行い、  
パターン化された前記金属層の表面を、酸素原子を含むガスを導入したプラズマ処理により酸化し、  
前記金属層表面の酸化により、前記金属層上に耐腐食性電荷注入促進層を形成して、  
前記金属層と前記耐腐食性電荷注入促進層とからなる積層構成を有する第一電極を形成する、ことを特徴とする、表示素子の製造方法。

【請求項 8】

前記耐腐食性電荷注入促進層の形成後、 $1 \times 10^{-2}$  Pa 以下の真空度を保持したまま、耐腐食性電荷注入促進層上に有機層を積層する工程を含んでなる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

無機酸もしくは有機酸によってドーピングされた導電性高分子塗布溶剤、または前記導電性高分子を主成分とする水溶性塗布溶剤を、前記耐腐食性電荷注入促進層上に塗布することにより、前記有機層を積層する工程を含んでなる、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記耐腐食性電荷注入促進層の形成後、実質的に基板洗浄を行うことなく、直接耐腐食性電荷注入促進層上に前記有機層を積層する工程を含んでなる、請求項 8 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記プラズマ処理時間および前記金属層の膜厚を調製することにより、前記耐腐食性電荷注入促進層の膜厚を制御する工程を含んでなる、請求項 7～10 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【 0 0 0 1 】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、表示素子、特に、有機エレクトロルミネッセント（以下、エレクトロルミネッセントをE Lと略す場合がある。）素子、およびその製造方法に関するものである。

**【 0 0 0 2 】****【従来技術】**

電界発光を利用したE L素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

**【 0 0 0 3 】**

このようなE L素子には、発光材料として無機化合物を用いる無機E L素子と、有機化合物を用いる有機E L素子とがある。このうち、有機E L素子は、駆動電圧を大幅に低くした小型化が容易であるため、次世代の表示素子としてその実用化研究が積極的になされている。有機E L素子の構成は、陽極／発光層／陰極の積層を基本とし、ガラス板等を用いた基材上に、透明陽極を形成する構成が通常採用されている。この場合、発光は基材側に取り出される。

**【 0 0 0 4 】**

このようなE L素子としては、近年、陰極を透明にして発光を陰極側から取り出す試みがなされている。これは先ず、陰極と共に陽極も透明にすれば、全体として透明な発光素子ができる。透明な発光素子の背景色として任意な色が採用でき、発光時以外もカラフルなディスプレイとすることが可能になり、装飾性が改善される。背景色として黒を採用した場合には、発光時のコントラストが向上する。次に、カラーフィルタや色変換層を用いる場合は、発光素子の上にこれらを置くことができる。またアクティブ駆動表示装置において、上面発光にすることによりT F Tにより有機層で発光した光が遮へいされることなく開口率の高い表示装置ができる。

**【 0 0 0 5 】**

陰極を透明にすることにより、例えば、特開平10-162959号公報に開示された有機EL素子は、陽極と陰極との間に有機EL発光層を含む有機層が介在しており、陰極は電子注入金属層と非晶質透明導電層とによって構成されており、しかも電子注入金属層が有機層と接するという構成で成り立っている（特許文献1参照）。また、特開2001-43980号公報には、下部電極にクロム、モリブデン、タングステン等の仕事関数が4.8 eV未満の金属を用いることによりダークスポット（非発光点）の発生を抑制することが開示されている（特許文献2参照）。さらに、特開2002-216976号公報には、下部電極に下部電極の酸化物を緩衝薄膜層として形成することで下部電極の表面の粗さを均一化し、漏れ電流やダークスポットの発生を抑制することが開示されている（特許文献3参照）。一方、特開2002-33185号公報には、下部透明電極の下に反射率の低い金属もしくは金属の酸化物を形成することで、発光層で発生した光を吸収させることにより円偏光フィルムを用いることなく画質の向上が図られることが記載されている（特許文献4）。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開平10-162959号公報

##### 【特許文献2】

特開2001-43980号公報

##### 【特許文献3】

特開2002-216976号公報

##### 【特許文献4】

特開2002-33185号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上述したように、特開平10-162959号公報には、陰極を極薄の電子注入金属層と非晶質透明電極層とから構成することにより、陰極側から光を取り出す技術が開示されている。しかしながら、陽極に対する改善は行われていない。すなわち上面側の陰極から効率的に光を取り出すために、有効な下面電極につい

ての記述はなく、陽極には仕事関数が 4.8 eV 以上の導電性を示す金属または透明導電膜、あるいはその組み合わせを用いることが可能であると記載されており、好適な金属としては、Au、Pt、Ni、Pd が挙げられている。しかしながら、これらの金属は有機層との密着性が良好とはいえず、ダークスポットや不均一な発光を発生しやすい。そこで、このような問題点を解決する手段として、陽極金属に用いられる金属を、クロム、モリブテン、タングステン、タンタル等の仕事関数 4.8 eV 未満の金属を用いた有機 EL 素子が、特開 2 0 0 1 - 4 3 9 8 0 号公報に開示されている。

#### 【0 0 0 8】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、4.8 eV 未満の金属を用いることにより、ダークスポットの発生を抑えることは可能となるが、その一方で、従来のインジウムスズ酸化物 (ITO) 電極に比べ同じ印可電圧における電流密度の低下、発光効率の低下といった新たな問題を発生させることとなる。また、特開 2 0 0 2 - 2 1 6 9 7 6 号公報においては、下部電極に下部電極の酸化物を緩衝薄膜層として形成することで下部電極の表面の粗さを均一化し、漏れ電流やダークスポットの発生が抑制されているが、ITO 電極に比べて電率密度、発光効率の低下は改善されていない。

#### 【0 0 0 9】

また、特開 2 0 0 2 - 3 3 1 8 5 号公報に開示されている有機 EL 素子では、低反射率層は下部電極の下面に形成されていることから、電荷注入、および発光特性の向上について改善は行われていない。

#### 【0 0 1 0】

本発明はこのような上面発光素子における課題を解決するためになされたものであり、下部電極の酸化を防止し、特性の低下を生じることなく電荷注入を促進させ発光効率、高コントラスト、耐久性を維持できる表示装置の製造方法、および表示素子を提供することを目的とする。

#### 【0 0 1 1】

##### 【課題を解決するための手段】



上記目的を達成するために、本発明は、請求項1に記載するように、第一電極と、前記第一電極上に形成された少なくとも一層以上の有機発光層を含む有機層と、前記有機層上に形成された第二電極とを有する表示装置において、前記第一電極が、金属層と耐腐食性電荷注入促進層とからなる積層構成を有し、前記耐腐食性電荷注入促進層が、前記金属層を構成する金属材料の酸化物を含んでなり、前記金属酸化物が、酸素原子を含むガスを導入したプラズマ処理により形成されたものであることを特徴とする。

#### 【0012】

本発明においては、上述したように電荷注入層としての機能を有し、かつ、第一電極の金属層の腐食を抑制する機能も保持する耐腐食性電荷注入促進層が、金属層上に設けられているので、金属層を構成する金属の種類に関わらず、ダークスポット等を生じさせることが少なく、さらに、金属層の腐食を抑え、有機層への電荷注入を向上させることができるため、良好な光の取り出し効率を有するEL素子とすることができる。

#### 【0013】

また、本発明の態様として、前記第一電極に含まれる耐腐食性電荷注入促進層が、酸素原子を含むガスを導入したプラズマ処理により形成された、クロム、ニッケル、タングステン、マンガン、インジウム、スズ、および亜鉛からなる群より選択される金属の酸化物を含む材料からなることが好ましい。このような金属酸化物からなる耐腐食性電荷注入促進層を形成することにより、酸による耐腐食性を向上でき、第一電極としての耐久性を保持することができる。

#### 【0014】

さらに、前記第一電極に含まれる金属層が、1種以上の金属材料の合金またはアモルファス金属合金と、1種以上の金属材料とから構成された積層構成を有することがより好ましい。このような金属層を形成することにより、金属粒界による突起を減少させ、表面平均粗さが低下することで、素子の短絡、または漏れ電流の発生を抑制することができる。

#### 【0015】

また、前記第一電極が、前記第二電極側から光が入射した場合に、70%以下

の可視領域平均光反射率である場合、第一電極の可視領域平均光反射率を低くすることで、円偏向フィルムを用いずに表示装置の鏡面化を防ぐことができるため、製造コストを抑えた高コントラスト表示が可能になる。

#### 【0016】

本発明の別の態様として、当該表示素子の製造方法は、基材上に金属層を形成し、形成された前記金属層のパターニングを行い、パターン化された前記金属層の表面を、酸素原子を含むガスを導入したプラズマ処理により酸化し、前記金属層表面の酸化により、前記金属層上に耐腐食性電荷注入促進層を形成して、前記金属層と前記耐腐食性電荷注入促進層とからなる積層構成を有する第一電極を形成することを特徴とするものである。このように、第一電極の金属層パターニング後、酸素プラズマ処理により耐腐食性電荷注入促進層を形成することにより、基材を含む第一電極層の洗浄工程を簡略化することができ、耐腐食性電荷注入促進層の表面を清浄な状態を保持したまま有機層の積層が可能になる。

#### 【0017】

また、前記耐腐食性電荷注入促進層の形成後、 $1 \times 10^{-2}$  Pa 以下の真空度を保持して、耐腐食性電荷注入促進層上に有機層を積層する工程を含んでなることが好ましい。このように、所定の真空度で有機層を形成することにより、水分子、や酸素分子等の気体中の分子が当該素子内に抱腹されることを抑制し、耐久性を有する表示素子を得ることができる。

#### 【0018】

さらに、無機酸もしくは有機酸によってドーピングされた導電性高分子塗布溶剤、または前記導電性高分子を主成分とする水溶性塗布溶剤を、前記耐腐食性電荷注入促進層上に塗布することにより、前記有機層を積層することがより好ましい。このように塗布法により有機層を形成することにより、真空成膜法に比べ、成膜工程時間の短縮、および材料利用効率の向上を図ることができる。

#### 【0019】

本発明の態様として、前記耐腐食性電荷注入促進層の形成後、実質的に基板洗浄を行うことなく、直接耐腐食性電荷注入促進層上に前記有機層を積層することが好ましい。第一電極の洗浄工程の簡略化が可能になり、第一電極表面を清浄な

状態で保持したまま有機層の積層が可能となる。

#### 【0020】

また、前記プラズマ処理時間および前記金属層の膜厚を調製することにより、前記耐腐食性電荷注入促進層の膜厚を制御する工程を含んでなることが、より好ましい。耐腐食性電荷注入促進層の膜厚を制御して、当該層を形成することにより、随時素子に適した電荷輸送能（仕事関数）、および耐食性を付与することができる。

#### 【0021】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の表示素子およびその製造方法について図を参照して詳細に説明する。

#### 【0022】

図1は、本発明の一実施態様である表示素子の概略断面図を示したものである。図1に示す表示素子においては、基材1と、この基材1上に第一電極2が形成されている。また、第一電極2は金属層2aと耐腐食性電荷注入促進層2bとから構成されている。さらに、この第一電極2の耐腐食性電荷注入促進層2b上に、正孔注入輸送層3aが設けられている。このように、第一電極の上面側に耐腐食性電荷注入促進層を設けることにより、正孔を、当該耐腐食性電荷注入促進層により正孔注入輸送層3a内へ速やかに輸送することができる。

#### 【0023】

正孔注入輸送層3a上には発光層3bが積層されており、かかる発光層3bは通常、パターン状に形成されており、フルカラーの表示素子とする場合には、複数色の発光層が各々パターンニングされている。さらに、発光層3b上には、陰極からの電子を発光層へ注入する電子注入層4aが形成されており、当該電子注入層4a上には、電子輸送層兼スパッタ保護層として機能する保護層4bが形成されている。

#### 【0024】

保護層4b上には電子を保護層へ注入するための透明電極層4cが設けられている。なお、上記のように、当該表示素子では、第一電極2が上述の金属層2a

と耐腐食性電荷注入促進層 2 b から構成されており、第二陰電極は透明電極層である。したがって、この透明電極層である第二電極 4 側から光を取り出すことができる。また、第一電極 2 の金属層 2 a と有機層 3 と間に金属の酸化物からなる耐腐食性電荷注入促進層 2 b が形成されているため、第一電極 2 から有機層 3 への正孔注入が容易となり、第二電極 4 側からの発光効率を向上させることができる。さらに、このように第一電極の金属層上に金属の酸化物から構成される電荷注入機能を有する耐腐食性電荷注入促進層を形成することにより、金属層の腐食を防止でき、表示素子の耐久性に向上させることができる。また、耐腐食性電荷注入促進層が、金属層の表面を酸素プラズマ処理することにより形成されるので、第一電極の洗浄工程の簡略化が可能になり、第一電極表面を清浄な状態で保持したまま有機層を積層することが可能となる。

#### 【0025】

第一電極を構成する金属として、従来から、クロム (Cr)、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、ニオブ (Nb)、ニッケル (Ni)、白金 (Pt)、金 (Au)、アルミニウム (Al)、銀 (Ag)、インジウム、スズ、および亜鉛等、有機層への電荷注入に好適な仕事関数の大きい金属材料が用いられている。これらの金属は、通常スパッタリング法、または抵抗加熱式真空蒸着法によって形成される。

#### 【0026】

しかしながら、上述の金属を用いて成膜された金属材料は、材質および成膜方法に関わらず結晶構造が多結晶構造となり、その表面粗さが大きく表面に突起を有するものになる。これら金属材料で形成された第一電極はパターンニング工程および洗浄工程を経ることにより自然酸化され、自然酸化膜の膜厚、組成によっては表示素子の発光特性を低下させる要因となる。また有機発光層が高分子からなる有機 EL 素子においては、酸によりドーピングされた導電性高分子を第一電極上に形成することで、そのドーパントに用いる酸により第一電極が腐食され表示素子の耐久性を低下させ、非発光点の発生を生じる。

#### 【0027】

そこで、本発明においては、第一電極からの電荷注入層としての機能を持つ第

一電極の金属層に加えて、当該金属層上に耐腐食性電荷注入促進層を設けることにより、第一電極の酸化および腐食を防止できる。導電性を有する仕事関数の大きな金属酸化物を含む材料からなる耐腐食性電荷注入促進層を、第一電極の金属層と有機層との間設けることで、表示素子の発光効率、耐久性を改善するとともに、清浄な第一電極表面を保持した状態で有機層を積層することが可能となり、製造工程（洗浄工程）の簡略化、およびパーティクルの混入による短絡箇所ならびに非発光点の発生を抑えることができる。

#### 【0028】

なお、このような表示装置および製造方法では、金属層は通常、多結晶構造として表面粗さが粗く成膜されている金属膜に対して、この金属層を構成する金属材料の酸化膜の方が、その表面粗さが小さく形成される。また、クロムの酸化物からなる耐腐食性電荷注入促進層であれば、下地の金属層の膜によらず、この金属層よりも表面粗さが小さく形成される。酸化クロムであれば酸による耐腐食性が高く、第一電極としての耐久性を保持することができる。

#### 【0029】

このような利点を有する本発明の表示素子について、その構成について詳細に説明する。

#### 【0030】

##### 1. 第一電極（陽極電極）

本発明における第一電極の金属を形成する材料としては、導電性であれば特に限定はされない。具体的には、Au、Ta、W、Pt、Ni、Pd、CrやAl合金、Ni合金、Cr合金等の組み合わせ、もしくは金属材料の積層構造を挙げることができる。成膜方法としては、スパッタリング法、真空加熱蒸着法、EB蒸着、イオンプレーティング等を挙げることができる。なお、固有抵抗値は、 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましい。

#### 【0031】

また、このような金属層の膜厚としては特に制限は無いが、単純マトリクス駆動パネルの場合、40nm～500nmの範囲内、その中でも、100nm～300nmの範囲内であることが好ましい。上記範囲よりも膜厚を薄くすると、抵

抗値が高くなる場合があることから好ましくない。一方、上記範囲よりも膜厚を厚くすると、金属電極層がパターン状に形成されている場合に、EL素子全体としての平滑性を得ることが困難であり、さらに、金属層の端部における基材との段差により、金属電極層上に形成される透明電極層等の段差切れや断線といった不都合が生じる可能性があることから好ましくない。

#### 【0032】

耐腐食性電荷注入促進層の形成には、酸素プラズマ処理、UVオゾン処理等が挙げられるが、酸素プラズマ処理が特に好適に用いられる。例えば、耐腐食性電荷注入促進層としてクロム酸化物を形成する場合には、クロムからなる金属層を、酸素プラズマ下に曝すことにより形成できる。プラズマガスとしてアルゴン（Ar）と酸素（O<sub>2</sub>）との混合ガスを用い、この場合、Ar：O<sub>2</sub>＝1：1の分圧のプラズマガスとし、成膜雰囲気内のガス圧力を0.5Pa程度に保ち、RF出力を100Wに設定した酸素プラズマ処理を行うことで酸化クロムから成る耐腐食性電荷注入促進層を形成することができる。このように、酸素プラズマ処理により耐腐食性電荷注入促進層を形成することにより、当該層の表面は、真空中での膜形成であり、かつ、Ar<sup>+</sup>が膜表面に衝突することで、表面の不純物除去、クリーニングが可能となりパーティクルの表面への付着を防止する。このため、従来のように基板洗浄を行う必要がなくなる。

#### 【0033】

膜厚は、酸素プラズマ下に曝した時間、または所定の金属層の膜厚を設けておくことにより容易に制御することができる。なお、酸化クロムの組成は一種に限定されることはなく、酸素分圧、金属層の熱処理条件によっては、CrO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、およびCr<sub>5</sub>O<sub>12</sub>等が形成される。

#### 【0034】

耐腐食性電荷注入促進層として好適な材料、良好な導電性を示す金属酸化物としては酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化ニオブ、酸化鉄、酸化イリジウム、酸化オスミウム等が挙げられる（化学便覧 改訂4版、日本化学会編）。

#### 【0035】

さらに、耐腐食性電荷注入促進層側から観測した第一電極の光の反射率としては、可視領域 380～780 nm の範囲内で、70% 以下であることが好ましい。背面電極となる第一電極の可視領域における光反射率が 70% よりも高いと、発光していない画素では入射した外光（表示装置の外部の光）が、背面電極で鏡の様に作用して反射され、表示装置の観測者に外部の光、景色が映るという問題が発生する。また円偏向フィルムを設けた表示装置では、発光層で発生した光を低下させ、製造コストの増加を招く。耐腐食性電荷注入促進層として好適な黒色の半導体性の酸化物材料としては、酸化クロム、酸化マンガ、酸化ニッケル等を用いることができる。

#### 【0036】

なお、本発明における反射率とは、紫外可視分光光度計（株式会社島津製作所製、UV-2200A）を用い室温、大気中により測定された値を示すものである。

#### 【0037】

2. 有機層（正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入輸送層、電子注入層、電子輸送層）

本発明における正孔注入層、正孔輸送層、および正孔注入輸送層を形成する電荷輸送性を有する有機材料としては、第一電極が陽極である場合には、正孔注入層に用いられる材料を挙げることができ、逆に金属層を陰極として用いる場合には、電子注入層に用いられる材料を挙げることができる。例えば、正孔注入層に用いられる材料としては、陽極から有機発光層への正孔の注入を安定化させることが可能な材料であれば特に限定されない。具体的には、ドーパされたポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン等の導電性高分子、またはフェニレンジアミン部位を含む有機材料等の電子供与性化合物と、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン等の電子受容性化合物から成る電荷移動錯体を形成する有機材料等を挙げることができる。さらに、電子注入層に用いられる材料としては、陰極から有機層へ電子の注入を安定化させる材料であれば特に限定はされない。具体的には、ドーパされたポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリ

ピロール、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン等の導電性高分子、電子供与性化合物と電子受容性化合物からなる電荷移動錯体を形成する有機材料等を挙げることができる。また電子注入層、電子輸送層としては、電子輸送能の高い有機材料、および有機材料とアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属との金属ドーブ層が挙げられる。好適な電子注入材料および金属ドーブ材料としては  $Alq_3$ （アルミニウムキノリノール錯体）、BCP（バソキュプロイン）または、Bphen（バソフェナントロン）の単体、もしくはこれら有機材料と Li、Cs、Ba、Sr を含有する金属ドーブが挙げられる。

#### 【0038】

### 3. 有機層（発光層、有機 EL 層）

次に、本発明に用いられる発光層について説明する。通常、有機層としては、発光層、バッファー層、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層等を挙げることができる。このような本発明における有機層としては、発光層を少なくとも一層含むことが必須である。また、発光層と上記各層を組み合わせ、複数層からなる有機発光層とすることも可能である。

#### 【0039】

また、本発明における有機層を形成する方法としては、そのパターニングの必要性から、高精細なパターニングを可能とする方法であれば特に限定はされない。例えば、蒸着法、印刷法、インクジェット法等によるパターン状に有機層を形成する方法や、有機層を形成する材料を塗工液として塗布する方法、例えば、スピンコーティング法、キャストリング法、ディッピング法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スプレーコート法、自己組織化法（交互吸着法、自己組織化単分子膜法）等の塗布方法を挙げることができる。

#### 【0040】

以下、このような有機層において、必須の構成である発光層について説明する。

#### 【0041】

本発明の表示素子において発光層は必須の層であり、かつフルカラーおよびマ



ルチカラーのディスプレイを製造する際には、パターンニングを必要とする層である。このような発光層を形成する材料としては、通常、色素系、金属錯体系、または高分子系の発光材料を挙げることができる。以下、このような発光層を形成する材料として、発光材料について説明する。

#### 【0042】

##### (1) 色素系材料

色素系材料としては、シクロペンダミン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマー等を挙げることができる。

#### 【0043】

##### (2) 金属錯体系材料

金属錯体系材料としては、アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ポルフィリン亜鉛錯体、ユーロピウム錯体、イリジウム金属錯体、プラチナ金属錯体等、中心金属に、Al、Zn、Be等または、Tb、Eu、Dy等の希土類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造等を有する金属錯体等を挙げることができる。

#### 【0044】

##### (3) 高分子系材料

高分子系の材料としては、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体等、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、上記色素体、金属錯体系発光材料を高分子化したもの等を挙げることができる。

#### 【0045】

#### 4. 第二電極(透明電極)

次いで、第二電極を構成する材料として、光透過性導電性材料について説明する。本発明における導電性を有する無機酸化物としては、有機層への電荷の注入を安定化させる材料であれば特に限定はされない。このような導電性を有する無機材料としては、具体的には、 $\text{In-Zn-O}$  ( $\text{IZO}$ )、 $\text{In-Sn-O}$  ( $\text{ITO}$ )、 $\text{ZnO-Al}$ 、 $\text{Zn-Sn-O}$ 、 $\text{In-O}$ 、 $\text{Sn-O}$ 、 $\text{Zn-O}$ 、 $\text{Cd-O}$ 、 $\text{Cd-In-O}$ 、 $\text{Cd-Sn-O}$ 、 $\text{Mg-In-O}$ 、 $\text{Ca-Ga-O}$ 系または $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{HfN}$ 、 $\text{LaB}_6$ 等を挙げることができる。その中でも、インジウムを含む無機酸化物、特に $\text{ITO}$ や $\text{IZO}$ を用いることが好ましく、また、 $\text{TiN}$ を用いることが好ましい。 $\text{ITO}$ や $\text{IZO}$ は、導電性および光の透過率が高く、抵抗率が低いことから、光の取り出し効率を向上させると共に、 $\text{EL}$ 素子の駆動電圧を低電圧化することができるからである。また、 $\text{TiN}$ は導電性および光の透過率が高く、抵抗率が低いことから、光の取り出し効率を向上させると共に、スパッタリング成膜工程において酸素を導入する必要がなく、有機層、および電子注入層の酸化を防止することができるからである。

#### 【0046】

また、透明電極層の光の透過率としては、可視領域 $380\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$ の範囲内で、 $50\%$ 以上、その中でも、 $80\%$ 以上、であることが好ましい。上記範囲内の光の透過率を有する透明電極層であれば、当該透明電極層側から良好に光を取り出すことができるからである。

#### 【0047】

なお、本発明における透過率、反射率は、紫外可視分光光度計（株式会社島津製作所製、 $\text{UV-2200A}$ ）を用い室温、大気中により測定された値を示すものである。

#### 【0048】

さらに、透明電極層の膜厚としては、 $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の範囲内、その中でも、 $50\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ の範囲内であることが好ましい。 $50\text{ nm}$ よりも膜厚を薄くすると、導電性が不十分となり電極としての機能が発揮されない可能性があるため好ましくない。一方、膜厚が $500\text{ nm}$ を超えると光透過率が低下するおそれがあるからであり、さらに $\text{EL}$ 素子を多少変形させる場合などに、可撓

性が劣り、透明電極層内にクラックが生じやすくなる場合もあるから好ましくない。

#### 【0049】

#### 5. 電荷注入輸送層

次いで、電荷注入輸送層について説明する。

#### 【0050】

本発明においては、上記有機層と各々の電極層（第一電極と第二電極）との間に電荷注入輸送層を設けることも可能である。ここでいう電荷注入輸送層とは、上記有機層に電極からの電荷を安定に輸送する機能を有するものであり、このような電荷注入輸送層を、発光層と電極の間に設けることにより、発光層への電荷の注入が安定化し、発光効率を高めることができる。このような電荷注入輸送層としては、陽極から注入された正孔を発光層内へ輸送する正孔注入輸送層、さらに、同様に陰極から注入された電子を発光層内へ輸送する電子注入輸送層とがある。以下、両電荷注入輸送層について説明する。

#### 【0051】

##### （1）正孔注入輸送層

本発明における正孔注入輸送層としては、陽極から注入された正孔を発光層内へ輸送することが可能である層であれば特に限定されない。例えば、陽極から注入された正孔を安定に発光層内へ注入する機能を有する正孔注入層、および、陽極から注入された正孔を発光層内へ輸送する機能を有する正孔輸送層のいずれか一方からなる場合、またはそれらの組合せからなる場合や、これら両機能を有する層からなる場合であってもよい。

#### 【0052】

また、正孔注入輸送層の膜厚としては、その機能が十分に発揮される膜厚であれば特に限定されないが、10 nm～300 nmの範囲内、特に、30 nm～200 nmの範囲内であることが好ましい。膜厚が10 nm未満であると、表面形態が島状となり、あるいは表面粗さが大きくなり膜の平滑性が低下する。一方、膜厚が300 nmを超えると電界強度が低下し、駆動電圧が高くなる。

#### 【0053】

このような正孔注入輸送層としては、陽極から注入された正孔を安定に発光層へ輸送する材料であれば特に限定はされない。具体的には、N-(1-ナフチル)-N-フェニルベジジン ( $\alpha$ -NPD)、4,4,4-トリス(3-メチルフェニル)フェニルアミン (MTDATA)、さらに高分子量の材料としてはポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT)、ポリアニリン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体等が挙げられる。

#### 【0054】

##### (2) 電子輸送層

本発明における電子輸送層を構成する材料としては、上記電子注入層から注入された電子を発光層内へ輸送することが可能な材料であれば特に限定されない。具体的には、電子輸送性の有機材料として、Alq<sub>3</sub> (アルミニウムキノリノール錯体)、BCP (バソキュプロン) あるいはBphen (バソフェナントロリン) を挙げることができる。

#### 【0055】

##### (3) 電子注入層

本発明における電子注入層としては、透明陰極および保護層から注入された電子を安定に発光層へ注入する機能を有する電子注入層、および、電子を発光層へ輸送する機能を有する電子輸送層のいずれか一方からなる場合、またはそれらの組合せからなる場合や、これら両機能を有する単層からなる場合であってもよい。

#### 【0056】

電子注入層は有機層と保護層の間に設ける。本実施形態のように保護層としてAlやAuからなる導電材料を用いると、保護層の仕事関数が大きく、保護層と発光層との界面でのエネルギー障壁が高くなり、低電圧下では保護層から発光層へ直接電子を注入することが難しい。そこで、電子注入層を設け、かかる電子注入層を、アルカリ金属ならびにアルカリ土類金属の酸化物およびフッ化物(例えば、LiF、NaF、Li<sub>2</sub>O、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>等)で構成することにより、低電圧での電子注入が容易となり、耐久性に優れた表示素子となる。これは、保護層からの電荷注入が容易になることで、駆動電圧が低

下するためである。また、アルカリ土類金属のフッ化物は、アルカリ金属の化合物あるいはアルカリ土類金属の酸化物に比べて、水との反応性が低く、成膜中あるいは成膜後における吸水が少ないためである。さらに、アルカリ土類金属のフッ化物は、アルカリ金属の化合物に比べて融点が高いため、耐熱安定性も改善されるためである。これらのアルカリ金属およびアルカリ土類金属の化合物は絶縁性であることから、膜厚としては0.2～10 nmの範囲が好ましい。

#### 【0057】

上記電子注入層の他に、4.0 eV以下の仕事関数を有する金属材料単体を、電子注入層として設けることもできる。このような電子注入層を設けることにより、電子の注入が容易となる。具体的には、Ba、Ca、Li、Cs、Mg等が挙げられる。かかる金属材料で構成される電子注入層を形成した場合には、その膜厚は、0.2 nm～50 nm、特に、0.2 nm～20 nmの範囲内とすることが好ましい。これは、上面の透明電極から光を取り出す必要性から、電子注入層にも透光性が要求されるからである。

#### 【0058】

さらに、電子注入層として、電子輸送性有機材料とアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属との共蒸着層を形成してもよい。好適な電子輸送材料としてはBCP(バソキュプロイン)あるいはBphen(バソフェナントロリン)が挙げられ、かかる電子輸送性有機材料と、Li、Cs、Ba、Srなどのアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属との共蒸着層が挙げられる。共蒸着からなる電子注入層は、モル比で有機材料：金属が1：1～1：3、好ましくは1：1～1：2程度である。これらの共蒸着層は電子移動度が大きく、かつ透光性が金属単体に比べ高いため、膜厚は5 nm～200 nm、特に、10 nm～80 nm程度であることが好ましい。

#### 【0059】

電子輸送層を形成する材料としては、上記電子注入層から注入された電子を発光層内へ輸送することが可能な材料であれば特に限定されない。具体的には、電子輸送性の有機材料として、Alq3(アルミニウムキノリノール錯体)、BCP(バソキュプロン)あるいはBphen(バソフェナントロリン)を挙げるこ

とができる。

#### 【0060】

### 6. 保護層

保護層は電荷輸送としての機能および透明電極成膜工程における、電子注入層、および有機層を保護（スパッタリング、EB、イオンプレーティング等の成膜工程からの保護）としての機能の両機能を有する。すなわち、電子注入層上に透明電極をスパッタリングにより成膜する際に、電子注入層および有機層は、数百ボルトの高エネルギー量を有する $A r$ イオンの衝撃を受けるため、有機発光層の構造を変化させ、電子注入においてその界面で無放射消光を引き起こし発光特性の低下を招く。また、電子注入層がアルカリ金属、アルカリ土類金属から構成されている場合、かかる電子注入層は酸化され易く、スパッタリングにおけるITO、IZO成膜工程における酸素導入により電子注入層が酸化され、電子注入機能を失う場合がある。このように保護層は導電体層としての機能に加えて、電子注入層および有機層を保護する目的で、電子注入層と透明電極との間に保護層を設けることにより、電子注入層および有機層のスパッタダメージが軽減され、表示素子の発光効率および耐久性を改善することができる。

#### 【0061】

保護層の成膜方法としては真空蒸着、スパッタリング、EB等が挙げられる。好適な材料としては固有抵抗が $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ 以下であれば制限は無く、金属材料の場合は、アルミニウム（Al）、銀（Ag）、金（Au）、クロム（Cr）、もしくはマグネシウム（Mg）とAgとの合金、MgとAlとの合金、およびクロム、ニッケルを含む合金等を用いることができる。このような金属材料からなる保護層を形成した場合には、その膜厚は、5nm～30nm、特に、8nm～25nmの範囲内とすることが好ましい。これは、上面の透明電極から光を取り出す必要性から、保護層にも透光性が要求されるからである。

#### 【0062】

また、透光性を有する材料としては、TiN、ZrN、HfN、LaB<sub>6</sub>等を用いることもできる。これは、電子注入層が、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属から構成されている場合には、保護層の成膜工程で酸素導入を行う必要が

なく電子注入層の酸化を防止できるからである。その膜厚は、10 nm～500 nm、特に、50 nm～200 nmの範囲内とすることが好ましい。膜厚が500 nmを超えると光透光性の低下し、表示素子の発光効率が低下する。一方、10 nm未満では電極としての抵抗が高くなり、表示素子の駆動電圧が上昇するからである。

### 【0063】

#### 基材

さらに、本発明においては、表示素子を基材上に形成してもよい。基材上に表示素子を形成することのより、表示素子の強度を向上させることができる。このような基材として用いることが可能な材料としては、自己支持性を有する材料であれば特に限定されない。また、金属層の下面に基材を設けることから、特に透明性を有していなくてもよい。例えば、石英、ガラス、シリコンウェハ、TFT（薄膜トランジスタ）が形成されたガラスや、高分子基材としては、ポリカーボネート（PC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）等を挙げることができる。特に、石英、ガラス、シリコンウェハ、またはスーパーエンジニアリングプラスチックであるポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）が好ましい。これらの材料からなる基材は、200℃以上の耐熱性を有しており、アクティブ駆動表示装置のTFTの製造工程でのプロセスを考慮すると、製造段階での基材温度を高くすることができるからである。

### 【0064】

#### 【実施例】

以下に実施例を示し、本発明をさらに説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても

本発明の技術的範囲に包含される。

# 【0065】

## 実施例 1

基材として、縦横 25 mm×25 mm で、厚みが 0.7 mm の透明ガラス（NH テクノガラス社製、無アルカリガラス NA35）を洗浄後、マグネトロンスパッタリング法にて膜厚 200 nm のクロムからなる金属層を成膜した。スパッタガスとして Ar を用い、圧力 0.3 Pa、DC 出力 200 W とした。その後フォトリソグラフィにより（レジスト：東京応化工業社製 OFPR-800、エッチング液：関東化学株式会社製 Cr-01N）2 mm 幅ライン×2 本のパターンを形成する金属層のパターニングを行った。

# 【0066】

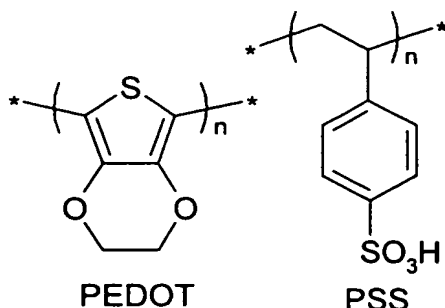
その後、基材および金属層の超音波洗浄後、金属層のプラズマ処理を行った。始めスパッタガスとして Ar を用い、圧力 1.0 Pa、RF 出力 100 W とした。自然酸化されている金属層表面の酸化層を除去後、スパッタガスとして Ar、O<sub>2</sub> を用い、ガス分圧 Ar : O<sub>2</sub> = 1 : 1、圧力 1.0 Pa、RF 出力 100 W で 1 分間プラズマ処理を行い、金属層の表面を酸化させ耐腐食性電荷注入促進層を金属層上に形成した。

# 【0067】

次いで、パターニングされた第一電極上に正孔注入輸送層として、下記化学式（1）に示すポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT（PSS））をスピコートにより膜厚が 80 nm になるように形成し真空加熱乾燥させた。

# 【0068】

## 【化 1】





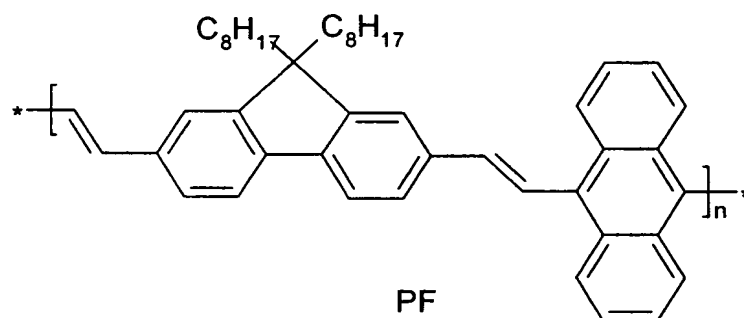
その後、酸素濃度が 0.8 ppm の低酸素条件下で、かつ湿度が 1 ppm 以下（露点 -11.7℃）の低湿度条件下であるグローブボックス中にて、発光層として下記化学式（2）に示すポリ（ジオクチルジビニレンフルオレン-*c o*-アントラセン）（PF）を膜厚が 80 nm になるように成膜し、真空加熱乾燥後、Ca を真空加熱蒸着することにより電子注入層を形成した。成膜条件は、真空度  $8 \times 10^{-5}$  Pa、成膜速度 0.2 Å/秒であり、層の厚みは 3 nm であった。

## 【0069】

その後、真空度  $8 \times 10^{-5}$  Pa、成膜速度 0.1 Å/秒の条件下で、Au を真空蒸着法により形成し、20 nm 厚の保護層を形成した。

## 【0070】

## 【化2】



その後、第二電極の透明電極層として IZO 電極を、スパッタリングにより形成した。対向ターゲット式マグネトロンスパッタ装置を用い、成膜条件としてスパッタガスは Ar と O<sub>2</sub> との混合ガス（体積比 Ar : O<sub>2</sub> = 400 : 1）、RF 出力 100 W、DC 出力 80 W、成膜速度 2 Å/秒で  $5.5 \times 10^{-2}$  Pa の条件下で行った。層の厚みは 150 nm であった。

## 【0071】

このようにして、第一電極と交差する第二電極を形成することで発光エリア 2 mm × 2 mm の有機 EL 素子を作製した。

## 【0072】

上記の有機 EL 素子からの発光は第二電極側から観測を行い、この素子の 8 V 印加時の電流密度は約 210 mA/cm<sup>2</sup> で、約 950 cd/m<sup>2</sup> であった。

## 【0073】

## 実施例 2

第二電極の保護層を Al とした有機 EL 素子を実施例 1 と同様の工程で作製した。真空蒸着法にて真空度  $1 \times 10^{-4}$  Pa、成膜速度  $0.5 \text{ \AA/秒}$  の条件で、 $20 \text{ nm}$  厚の保護層を形成した。

## 【0074】

発光は第二電極側から観測を行い、この素子は  $8 \text{ V}$  印加時の電流密度は約  $210 \text{ mA/cm}^2$  で、約  $900 \text{ cd/m}^2$  であった。

## 【0075】

## 実施例 3

基材上に形成された金属層の超音波洗浄を行い、金属層のプラズマ処理を行った。始めスパッタガスとして Ar を用い、圧力  $1.0 \text{ Pa}$ 、RF 出力  $100 \text{ W}$  とした。自然酸化されている金属層表面の酸化層を除去後、スパッタガスとして Ar、 $\text{O}_2$  を用い、ガス分圧  $\text{Ar} : \text{O}_2 = 1 : 1$ 、圧力  $1.0 \text{ Pa}$ 、RF 出力  $100 \text{ W}$  で金属層の表面を酸化させ耐腐食性電荷注入促進層を金属層上に形成した。UV オゾン処理、およびプラズマ処理時間を変えて、第一電極の仕事関数を測定した。ここでいう仕事関数は、理研計器株式会社製、表面分析装置 AC-1 を用い、大気中で測定した数値である。結果を表 1 に示す。

## 【0076】

【表 1】

UV オゾン処理 時間 (分)	未処理	UV オゾン 10	UV オゾン 15
仕事関数 (eV)	4.79	4.85	4.86

プラズマ処理 時間 (分)	Ar 3	Ar+O <sub>2</sub> 20 秒	Ar+O <sub>2</sub> 1	Ar+O <sub>2</sub> 2	Ar+O <sub>2</sub> 3	Ar+O <sub>2</sub> 5	Ar+O <sub>2</sub> 10
仕事関数 (eV)	4.59	5.65	5.84	5.86	5.86	5.83	5.78

## 実施例 4

耐腐食性電荷注入促進層を形成する酸素プラズマ処理工程で、処理時間を変えた第一電極を用い、実施例 1 と同様の工程で発光層まで積層し、電子注入層を形

成せず、発光層上にAuを20nm真空蒸着法により積層し、さらにAu上にAlを150nm真空蒸着法により積層した。それらの素子に6Vの電圧を印加した時の電流密度を表2に示す。

## 【0077】

## 比較例 1

第一電極をITOとした素子を、実施例4と同様の工程で作製した。酸素プラズマ処理条件は圧力1.0Pa、RF出力100W、5分とした。以下に6Vの電圧を印加した時の電流密度を表2に示す。

## 【0078】

## 比較例 2

第一電極の金属層をクロムとし、プラズマ処理工程で酸素の導入を行わず、Arガスのみでプラズマ処理した素子を、実施例4と同様の工程で作製した。処理条件は圧力1.0Pa、RF出力100W、3分とした。以下に6Vの電圧を印加した時の電流密度を表2に示す。

## 【0079】

【表2】

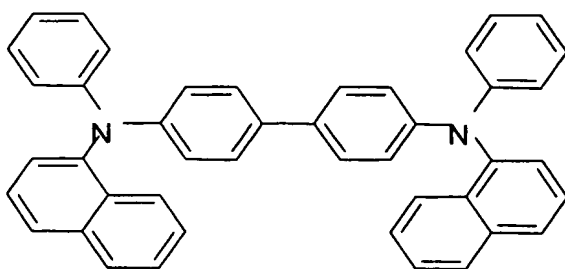
プラズマ処理 時間 (分)	ITO	Ar	Ar+O <sub>2</sub>	Ar+O <sub>2</sub>	Ar+O <sub>2</sub>	Ar+O <sub>2</sub>	Ar+O <sub>2</sub>	Ar+O <sub>2</sub>
	5	3	20秒	1	2	3	5	10
電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	2.6	0.9	4.1	9.8	3.8	1.3	1.1	0.7

## 実施例 5

実施例1と同様の工程でクロムからなる金属層のプラズマ処理を1分間行い、耐腐食性電荷注入促進層まで形成した。次いで、パターニングされた第一電極上に正孔注入輸送層として、下記化学式(3)に示すビス(N-ナフチル)-N-フェニルベンジジン( $\alpha$ -NPD)を真空加熱蒸着法により、真空度 $5 \times 10^{-5}$ Pa、成膜速度2Å/秒の条件下で、厚み50nmの正孔注入輸送層を形成した。

## 【0080】

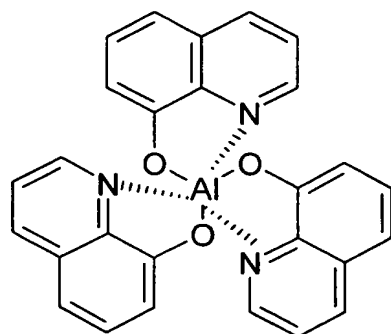
## 【化 3】

 $\alpha$  NPD

その後、発光層として、下記化学式（４）に示すアルミニウムキノリノール金属錯体（Alq3）を真空加熱蒸着法により真空度  $5 \times 10^{-5}$  Pa、成膜速度  $2 \text{ \AA}/\text{秒}$  の条件下で、厚み  $50 \text{ nm}$  の発光層を形成した。次に電子注入層としてフッ化リチウム（LiF）を真空加熱蒸着法により真空度  $5 \times 10^{-5}$  Pa、成膜速度  $0.1 \text{ \AA}/\text{秒}$  の条件下で、厚み  $0.5 \text{ nm}$  の発光層を形成した。

【0081】

## 【化 4】



Alq3

次に、Al を真空蒸着法にて真空度  $1 \times 10^{-4}$  Pa、成膜速度  $0.5 \text{ \AA}/\text{秒}$  の条件下で厚み  $20 \text{ nm}$  の保護層を形成した。その後、第二電極の透明電極層としてIZOをスパッタリングにより形成した。対向ターゲット式マグネトロンスパッタ装置を用い、成膜条件としてスパッタガスはArとO<sub>2</sub>の混合ガス（体積比Ar：O<sub>2</sub>＝400：1）、RF出力100W、DC出力80W、成膜速度  $2 \text{ \AA}/\text{秒}$  で  $5.5 \times 10^{-2}$  Pa の条件下であり、層の厚みは  $150 \text{ nm}$  であった。

【0082】

このようにして、第一電極と交差する第二電極を形成することで発光エリア  $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  の有機 EL 素子を作製した。

#### 【0083】

この有機 EL 素子からの発光は第二電極側から観測を行い、この素子は 6 V 印加時の電流密度は  $13\text{ mA/cm}^2$  で、約  $350\text{ cd/m}^2$  であった。

#### 【0084】

##### 実施例 6

第一電極の金属層をクロムとし、プラズマ処理工程で酸素の導入を行わず、Ar ガスのみでプラズマ処理した第一電極を用い、実施例 5 と同様の工程で作製した。プラズマ処理は圧力  $1.0\text{ Pa}$ 、RF 出力  $100\text{ W}$ 、3 分とした。

#### 【0085】

この有機 EL 素子は 6 V 印加時の電流密度は  $11\text{ mA}$  で、約  $310\text{ cd/m}^2$  であった。

#### 【0086】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、上述したように第一電極からの電荷注入層としての機能を持つ第一電極の金属層に加えて、耐腐食性電荷注入促進層を設けることにより、第一電極の酸化および腐食を防止でき、耐久性の優れた表示素子ができる。さらに仕事関数の大きな金属酸化物を含む耐腐食性電荷注入促進層を第一電極の金属層と有機層との間にとして形成することで、表示素子の発光効率、耐久性を改善するとともに、清浄な第一電極表面を保持した状態で有機層の積層を可能とし、製造工程（洗浄工程）の簡略化、およびパーティクルの混入による短絡箇所、非発光点の発生を抑制できる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の EL 素子の一例を示す概略断面図である。

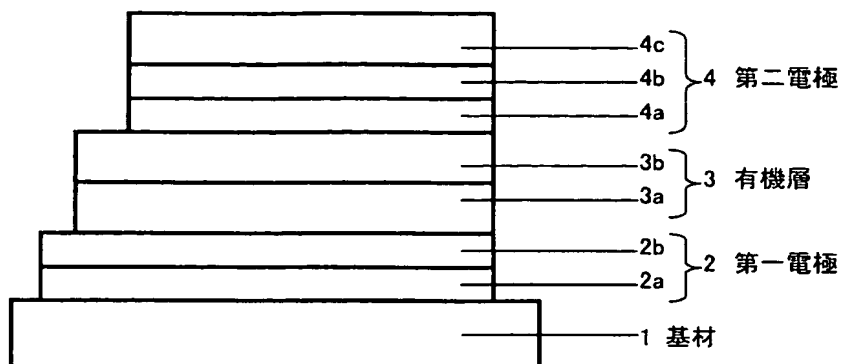
##### 【符号の説明】

- 1 基材
- 2 第一電極

- 2 a 金属層
- 2 b 耐腐食性電荷注入促進層
- 3 有機層
- 3 a 正孔注入輸送層
- 3 b 発光層
- 4 第二電極
- 4 a 電子注入層
- 4 b 保護層
- 4 c 透明電極層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 下部電極の酸化を防止し、特性の低下を生じることなく電荷注入を促進させ発光効率、高コントラスト、耐久性を維持できる表示装置の製造方法、および表示素子を提供する。

【解決手段】 第一電極と、前記第一電極上に形成された少なくとも一層以上の有機発光層を含む有機層と、前記有機層上に形成された第二電極とを有する表示装置において、前記第一電極が、金属層と耐腐食性電荷注入促進層とからなる積層構成を有し、前記耐腐食性電荷注入促進層が、前記金属層を構成する金属材料の酸化物を含んでなり、前記金属酸化物が、酸素原子を含むガスを導入したプラズマ処理により形成されたものであることを特徴とする。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 2 - 2 7 7 8 3 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 8 9 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

氏 名

大日本印刷株式会社

特願 2 0 0 2 - 2 7 7 8 3 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 2 3 4 7 3 4 2 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 9 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

山形県米沢市林泉寺 3 - 1 2 - 1 6

氏 名

城戸 淳二